# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-080559

(43) Date of publication of application: 22.03.1994

(51)Int.CI.

A61K 7/50 A61K 7/075

(21)Application number : **05-106723** 

(71)Applicant: KAO CORP

(22)Date of filing:

07.05.1993

(72)Inventor: HIGASHIDE KATSUHISA

ARAI KENJI **KAMETANI JUN** 

(30)Priority

Priority number : **04190808** 

Priority date : 17.07.1992

Priority country: **JP** 

# (54) **DETERGENT COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a detergent composition free from sticky feeling after drying the cleaned object and having excellent usability and conditioning effect by dispersing a mixture of water-insoluble polymer powder and a water-insoluble nonvolatile silicone in an aqueous solution of a surfactant. CONSTITUTION: A mixture of 0.01-10wt.% of water-insoluble polymer powder (e.g. water-insoluble silicone resin powder 'Tospar(R)' produced by Toshiba Silicone Co.) and 0.01-10wt.% of a waterinsoluble nonvolatile silicone (e.g. dimethylpolysiloxane) is dispersed in an aqueous solution of a surfactant (e.g. sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate) in an amount of 5-30 wt.%. The weight ratio of the water-insoluble polymer powder to the water-insoluble nonvolatile silicone is preferably 1: (100-20) and the total amount of the components in the detergent composition is 0.1-10wt.%. The composition can be used as hair shampoo, body shampoo, etc. It is stable over a long period in spite of the presence of silicone.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

17.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3442814 [Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平6-80559

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

A 6 1 K 7/50

9283-4C

7/075

8615-4C

審査請求 未請求 請求項の数4(全 15 頁)

(21)出願番号

特願平5-106723

(22)出願日

平成5年(1993)5月7日

(31)優先権主張番号 特顧平4-190808

(32)優先日

平4 (1992) 7月17日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 東出 勝寿

埼玉県北葛飾郡吉川町平沼2090 花王吉川

寮724

(72)発明者 新井 賢二

東京都江戸川区東小松川 2-32-19 シュ

ロス中之庭105

(72)発明者 亀谷 潤

千葉県市川市塩浜4-2-55-506

(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57)【要約】

【構成】 水不溶性高分子粉体と水不溶性不揮発性シリ コーンとの混合物を界面活性剤水溶液中に分散せしめた 洗浄剤組成物。

【効果】 経時的に安定で、しかもべたつきがなく、コ ンディショニング効果に優れる。

SP A-6-80559

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水不溶性高分子粉体と水不溶性不揮発性 シリコーンとの混合物を界面活性剤水溶液中に分散せし めた洗浄剤組成物。

【請求項2】 水不溶性高分子粉体が、非晶質二酸化ケ イ素又はそのメチルハイドロジェンシリコーン処理物で ある請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項3】 水不溶性高分子粉体が、水不溶性シリコ ーン樹脂粉体である請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項4】 水不溶性高分子粉体が、ポリエチレン、 ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエス テル、これらの共重合体又はスチレン・ジビニルベンゼ ン共重合体粉体である請求項1記載の洗浄剤組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は洗浄剤組成物、更に詳細 には水不溶性高分子粉体と水不溶性不揮発性シリコーン とが、界面活性剤水溶液中に分散した固相/油相/水相 のエマルション構造を有する、経時安定性に優れ、しか コンディショニング効果に優れた洗浄剤組成物に関す

#### [0002]

【従来の技術】近年においては、シャンプー等の洗浄剤 組成物は単に洗浄力のみならず、種々の効果を持つもの が一般的になってきている。特に毛髪にコンディショニ ング効果を付与するシャンプーは最近需要が多く、数多 くの種類が開発されている。

【0003】コンディショニング効果を付与するため に、シリコーンを毛髪化粧料に加え潤滑性、撥水性を増 30 加せしめ、使用感を向上させる検討がなされており、多 数の研究、報告がある(米国特許第2826551号、 3964500号等)。

【0004】しかしながら、この技術を洗浄剤に応用す べく、シリコーンを界面活性剤を用いて水溶液中にエマ ルションとして分散せしめても、これらは分離してしま い安定性に欠き、特にコンディショニング効果を得るべ く多量に配合せしめると分離は顕著なものとなってしま

【0005】また、高粘度シリコーンを界面活性剤に分 40 散させ、コンディショニング効果を付与した毛髪化粧料 が開示されている(特開昭61-210022号公報、 特開昭64-13012号公報、特開昭64-1301 3号公報等)が、かかる毛髪化粧料は連用により毛髪に 高粘度シリコーンが蓄積し、べたつき感や重い油性感が 生じてしまい、しかも髪のまとまりが悪化するという欠 点があった。

【0006】一方、シリコーン樹脂及びシリコーンを配 合し、毛髪表面にセット性の良好な被膜を形成するセッ

開示されている(特開昭61-161214号公報、同 63-313713号公報、特開平1-165509号 公報等)。しかし、これらは本質的に毛髪セット剤であ り、毛髪にシリコーン樹脂の被膜を形成させる必要性が あるため、製品中でシリコーン樹脂は何らかの溶剤に溶 解して用いられる。従って、これらの毛髪化粧料中に配 合され溶剤可溶性のシリコーン樹脂をシャンプー等の洗 浄剤に配合した場合、べたつき感を生じたり経時安定性 を損なうものがほとんどであった。

【0007】また、シリコーン樹脂粒子等の疎水性粉体 10 とシリコーン等の油剤との混合物を、架橋型ポリアクリ ル系高分子化合物を用いて水相に分散してなる皮膚化粧 料が特開平2-19310号公報に記載されている。し かしこの化粧料は、ファンデーション等に関するもので あり、粘度の高い系では良好であるが、シャンプー等の 界面活性剤が不可欠な低粘度の系には応用できず、かつ 毛髪に対する感触を向上させるものではなかった。

【0008】更に、シリカ粒子を用いた、柔軟性、平滑 性、帯電防止性を付与し、べたつきがなく、ヘアスタイ もべたつきがなく良好な使用感と、くし通りが良い等の 20 ルの保持を容易に行えるヘアリンス剤が特開昭57-1 40708号公報に記載され、またシリカ粒子等の微粒 子粉末を配合した、べたつきがなく、さらさら感を与 え、優れたセット力を有する整髪剤が特開平4-124 121号公報に記載されている。しかしながら、これら のシリカ粒子を用いた毛髪化粧料はリンス剤又はスプレ 一型整髪料としての製剤化であり、高粘度化もしくは振 る事によってシリカ粒子の均一性を保つものであるた め、低粘度系であるシャンプー等の洗浄剤に応用すると 分離する等の問題点があり、製剤化が困難であった。

[00009]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的 は、界面活性剤中にシリコーンを安定に分散させ、か つ、乾燥後のべたつきがなく、使用感とコンディショニ ング効果に優れた洗浄剤組成物を提供することにある。 [0010]

【課題を解決するための手段】斯かる実状において、本 発明者らは、鋭意研究を行った結果、水不溶性高分子粉 体を水不溶性不揮発性シリコーン中に分散させ、更にこ れを界面活性剤水溶液中に分散せしめた洗浄剤組成物 が、安定で、べたつき等がなくコンディショニング効果 に優れていることを見い出し本発明を完成した。

【0011】すなわち本発明は水不溶性高分子粉体と水 不溶性不揮発性シリコーンとの混合物を界面活性剤水溶 液中に分散せしめた洗浄剤組成物を提供するものであ る。

【0012】本発明に用いられる水不溶性高分子粉体と しては、水に不溶であり、洗浄剤に製剤化しても初期の 粒径及び形態を保つものであれば特に限定されるもので はなく、好ましくは水を始めとするほとんどの溶剤、例 トローション、ヘアスプレー、整髪科等の毛髪化粧料が 50 えば水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、

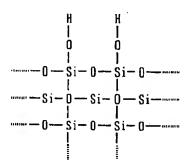
n-プタノール、イソプタノール、プロピレングリコー ル、アセトン、メチルエチルケトン、エチルセロソル プ、プチルセロソルプ、セロソルプアセテート、酢酸エ チル、酢酸プチル、テトラヒドロフラン、ジアセトンア ルコール、n-ヘキサン、灯油、ペンゼン、トルエン、 キシレン、クロロホルム、パークロルエチレン等のほと んどの有機溶剤、各種シリコーンに不溶のものである。

【0013】かかる水不溶性高分子粉体としては、例え ば「ゾルーゲル法の科学」第59~60頁、作花済夫、

(株)アグネ承風社、1989年刊に記載されている。 下記式(1)

[0014]

(化1)



【0015】で表わされるようなシロキサン結合で3次 元的に架橋した網目構造を有する非晶質二酸化ケイ素が 挙げられる。これは、分子表面がシラノール基で覆われ た構造を有し、親水性であると共に、化学的にも安定 で、白色で無臭の粉体である。

【0016】また、このような非晶質二酸化ケイ素表面 のシラノール基をメチルハイドロジェンシリコーン等で 30 で示す)、特に0.05~2%とすることが好ましい。 常法に従って処理した疎水性のシリカ粒子も用いること ができる。

【0017】かかる非晶質二酸化ケイ素又はそのメチル ハイドロジェンシリコーン処理物(以下「シリカ粉体」 と称する)は、平均粒径が小さくなるほど経時安定性が 向上するため、平均粒径が0.01~500μmの範囲 のものが好ましく、乾燥時の感触の向上を考慮すると、 特に平均粒径が $0.1\sim10\mu$ mの範囲のものが好まし い。粒子の形状は特に限定されないが、乾燥後の感触の 向上のためには、球状のものが好ましい。

【0018】上記の条件を満足するシリカ粉体の市販品 としては、例えば旭硝子 (株) 製のシルデックス、新日 鐵化学(株)製のエスクォーツ、アドマックス(株)製 のアドマファイン等が挙げられる。

【0019】また、本発明における水不溶性高分子粉体 としては、シロキサン結合で3次元的に架橋した構造を 有する水不溶性シリコーン樹脂粉体(以下「シリコーン 樹脂粉体」という)を用いることもでき、このような樹 脂の市販品としては東芝シリコーン(株) 製トスパー ル、信越化学工業(株)製KMP590、東レ・ダウコ 50

ーニングシリコーン (株) 製トレフィルR等が挙げられ

【0020】また、このシリコーン樹脂粉体は平均粒径 が0. 1~500μmの範囲で真比重が0. 97~1. 5g/mlであるものが好ましく、特に組成物の経時安定 性及び乾燥時の感触を考慮すると0. 1~10μmの範 囲のものが好ましい。また、シリコーン樹脂粉体の形状 は特に限定されないが乾燥後の感触の向上のためには、 球状のものが好ましい。

【0021】上記の条件を満足するシリコーン樹脂粉体 10 としては、例えば東芝シリコーン(株)製のトスパール 等が挙げられる。

【0022】更に、本発明における水不溶性高分子粉体 としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレ ン、ポリアミド、ポリエステル、これらの共重合体、又 はスチレン・ジビニルペンゼン共重合体等(以下、「樹 脂粉体」という)を用いることもできる。

【0023】かかる樹脂粉体は、組成物の経時安定性及 び乾燥時の感触を考慮すると平均粒径が100μm以下 20 で、かつ平均粒径が0.1~75 μm、特に0.5~5 0 μ m の範囲のものが好ましい。また樹脂粉体の形状は 特に限定されないが乾燥後の感触の向上のためには、球 状のものが好ましい。

【0024】上記の条件を満足する樹脂粉体としては、 例えば松本油脂製薬 (株) 製のマイクロスフェアー、東 レ (株) 製のナイロンパウダー、日本合成ゴム (株) 製 のDYNOSPHERES等が挙げられる。

【0025】水不溶性高分子粉体の本発明洗浄剤組成物 への配合量は0.01~10重量%(以下、単に「%」 この粉体の配合量が0.01%未満では充分な粉体の分 散安定化効果及びコンディショニング効果が得られず、 10%を超えると粉体が沈澱するため好ましくない。

【0026】また、本発明に用いる水不溶性不揮発性シ リコーンとしては、常温常圧で液状又はペースト状であ り、水不溶性かつ不揮発性のシリコーン、例えば特開昭 63-313713号等に例示されているような、ジメ チルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、 ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、 40 脂肪酸変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、環状シ リコーン、アルキル変性シリコーン、アルコール変性シ リコーン、脂肪族アルコール変性シリコーン等が挙げら

れるが、より具体的には、以下に示す(1)~(11) のものが挙げられる。 【0027】(1)ジメチルポリシロキサン (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Si0[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Si0]<sub>4</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1) (式中、aは0~20,000数を示す)

【0028】(2)メチルフェニルポリシロキサン [0029]

【化2】

SiO]c[(C6H5)2SiO]dSi(CH3)3

[0030] (式中、b、c及びdはb+c+d=10 ~10,000の数を示す。但し、c=0のときd≠0 であり、d=0のとき $c\neq 0$ である。〕

# 【0031】(3)アミノ変性シリコーン

1分子中に少なくとも1個のアミノアルキル基を有する ン重合体。このアミノ変性シリコーン重合体を形成する オルガノシロキサン中には、アミノアルキル基以外の官 能基としてメチル基を含むものが一般に用いられるが、 その他、エチル基、プロビル基などのアルキル基;ビニ\*

\*ル基、アリル基などのアルケニル基:フェニル基、ナフ チル基などのアリール基;シクロヘキシル基などのシク ロアルキル基;ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、 オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基なども 含むことができる。アミノ変性シリコーン重合体に含ま オルガノシロキサンの重合体であるアミノ変性シリコー 10 れるアミノアルキル基の代表的な例は次に一般式 (3) 又は(4)で示される。

[0032]

【化3】

$$-R^{1} \leftarrow R^{2} \xrightarrow{e} \leftarrow NHCH_{2}CH_{2} \xrightarrow{f} N \stackrel{R^{3}}{\underset{R^{4}}{\longleftarrow}} (3)$$

$$-R^{1} \leftarrow R^{2} \xrightarrow{e} \leftarrow NHCH_{2}CH_{2} \xrightarrow{f} N \stackrel{R^{3}}{\underset{R^{3}}{\longleftarrow}} R^{3} \cdot Z^{-} (4)$$

〔式中、R<sup>1</sup>は2価の炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>は基-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,-OCHCH<sub>2</sub>-, CH3

基を示し、e及びfは0~6の整数を示し、2 はハロゲンイオン又は有機アニ

#### オンを示す]

【0033】R1の2価の炭化水素基としては、メチレ ン基、エチレン基、プロピレン基、プチレン基、-CLLC H(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub> - のようなアルキレン基、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> -のような、アルキレンアリーレン基が挙げられるが、こ れらのうちアルキレン基、特にプロピレン基が好まし い。R®及びR®の1価の炭化水素基としてはメチル基、 エチル基、プロピル基、ヘキシル基、フェニル基が挙げ られる。またR®及びR'の双方が水素原子又は1価の炭 1価炭化水素基であっても良い。更に、 d 及び e の好ま しい値はe=0、f=1である。ヒドロキシアルキル基 の代表的な例は次の一般式 (5) で示される。

(5)

〔式中、R1は前記と同じ意味を有する〕 オキシアルキレン基及びポリオキシアルキレン基の代表 的な例は次の一般式(6)で示される。

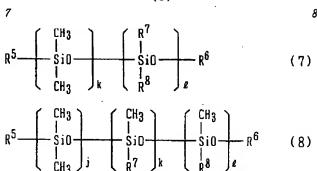
 $-(R^1)_8 - 0 - (C_1 H_{2_1} 0)_h - H$ (6)

〔式中、R1は前記と同じ意味を有し、gは0又は1を 示し、hは1~100の整数を示し、iは1~5の整数

(6) 式で表わされるヒドロキシアルキル基のうちで好 ましいものはg=1、hが3~70の整数、iが2又は 3となるものである。ここで、hが2又は3のものがプ 化水素基であってもよいし、R<sup>3</sup>が水素原子でありR<sup>4</sup>が 40 ロック状又はランダム状に結合していてもよい。これは 他のiの整数の組み合わせの場合も同様である。代表的 なアミノ変性シリコーン重合体は次の一般式(7)又は (8) で表わされる。

[0034]

【化4】



【0035】〔式中、R<sup>5</sup>はメチル基又はヒドロキシ基 を示し、R<sup>6</sup>はメチル基又は水素原子を示す。R<sup>7</sup>は前記 したアミノアルキル基 (3) 又は (4) を示し、R®は ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、オキシアルキレ ン基、又はポリオキシアルキレン基を示し、1、k、1\* \*は分子量に依存する整数を示す) これらのうち、特に好 ましいアミノ変性シリコーン重合体は次の一般式 (9) で表わさるものである。

[0036]

【化5】

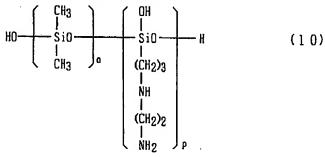
$$HO = \begin{pmatrix} CH_3 \\ I \\ SiO \\ CH_3 \end{pmatrix}_{n} \begin{pmatrix} OH \\ I \\ SiO \\ R^7 \end{pmatrix}_{n} H$$

【0037】〔式中、R'は前記したアミノアルキル基 (3) 又は(4)を示し、m、nは分子量に依存する整 数を示す〕また、本発明におけるアミノ変性シリコーン 重合体の代表的なものは次の一般式(10)で表わされ る、重合体の平均分子量が約3,000~100,00 0のものであり、これはアモジメチコーン(Amodi※

※methicone) の名称でCTFA辞典 (米国Co smetic Ingredient Diction ary) 第3版中に記載されている。

[0038]

【化6】



【0039】 〔式中、o及びpは分子量3,000~1 ★【0041】

【化7】

00,000に依存する整数を示す〕

【0040】(4) 脂肪酸変性シリコーン

 $(CH_3)_3 \text{SiO} \longrightarrow \begin{pmatrix} CH_3 \\ | \\ SiO \\ | \\ CH_3 \end{pmatrix}_q \longrightarrow \begin{pmatrix} CH_3 \\ | \\ | \\ CH_2 \rangle_t \text{ OCOR}^9 \end{pmatrix}_r \longrightarrow \begin{pmatrix} (CH_2)_x \text{ OCOR}^9 \\ | \\ SiO \\ | \\ (CH_2)_t \text{ OCOR}^9 \end{pmatrix}_s \text{Si} (CH_3)_3$ 

(11)

【0042】〔式中、q、r及びsは1~1000の 数、tは0~10の数を示し、R<sup>9</sup>はC<sub>0</sub>E<sub>0+1</sub> (u=9~ 21) を示す]

【0043】(5)アルコール変性シリコーン

[0044]

【化8】

 $HO(CH_2) \cdot R^{10} - [(CH_3)_2 SiO]_v (CH_3)_2 SiR^{10} - CH_2OH$ 

10 (12)

(CH3)3SiO[(CH3)2SiO] (CH3SiO) Si(CH3)3

(13)

【0045】〔式中、v及びwは各々1~1000(好 ましくは1~200) の数を示し、R10はCt Lt. (x= 0~4) を示す)

\*【0046】(6) 脂肪族アルコール変性シリコーン [0047]

(14)

【0048】 〔式中、yは1~1000 (好ましくは1 ※【0049】 (7) 低HLBポリエーテル変性シリコー  $\sim 100$ )、zは1~500(好ましくは1~50)、 a'は $0\sim500$ (好ましくは $0\sim50$ )の数、b'は [0050]  $0\sim5$ の数を示し、 $R^{11}$ は $C_c'$   $H_{2c}'$   $+_1$  ( $c'=4\sim2$  【化10】

ン (HLB<8)

2) を示す)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{S} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{S} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{o} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{S} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{e} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{o} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{i} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\ \text$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{Si} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{Si} \\
\text{O}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{Si} \\
\text{I}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{Si} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{I} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{I} \\
\text{I} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{II} \\
\text{II} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{II} \\
\text{II} \\
\text{II} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}
= 
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{II} \\
\text{I$$

で示される基を示し、d'及びe'は分子量を2,00 0~100,000とする数を示す]

[0052]

 $-(R^{13})_{1}\cdot -0 - (C_{6}\cdot H_{26}\cdot)_{h}\cdot -H \qquad (18)$ 

の整数を示す〕

R13の2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレ 【化11】 ン基、プロピレン基、プチレン基、 - CH2 CH(CH2) CH2 -★

【0051】 (式中、R<sup>11</sup>は後配(18)又は(19) ★のような分岐鎖状のアルキレン基、-(CE<sub>2</sub>)2-C<sub>6</sub>E<sub>4</sub>-の ようなアルキレンアリーレン基等が挙げられるが、これ らのうちアルキレン基特にプロピレン基が好ましい。式 40 (18) で示される基のうち、f'=1、g'が2又は 3で、h′が $5\sim15$ の整数であるものが好ましい。こ 〔式中、 $R^{13}$ は 2 価の炭化水素基を示し、f ' は 0 又は こで、h ' 個の $-C_{a}$   $\cdot$   $E_{a}$   $\cdot$  0 一は、g ' が 2 又は 3 のもの 1 を示し、g ' は 1  $\sim$  5 の整数を示し、h ' は 1  $\sim$  2 0 がプロック状又はランダム状に結合していてもよい。

[0053]

 $-\leftarrow R^{13} \xrightarrow{}_{f'} 0 \leftarrow CH_2CHCH_2O \xrightarrow{}_{i'} H$ 

【0054】〔式中、 $R^{13}$ は前記と同じ意味を有し、 50 f'は<math>0又は1を示し、i'は<math>0~10の整数を示す〕

11

(19) で示される基のうち、f'=1で1'が2~4 の整数となるものが好ましい。

【0055】(8) エポキシ変性シリコーン [0056]

【化12】

 $(CH_3)_3 SiO[(CH_3)_2 SiO]_{i'} [CH_3 \cdot SiO]_{k'} Si(CH_3)_3$ 

【0057】 〔式中、j'は1~500 (好ましくは1 ~250) の数、k'は1~50 (好ましくは1~3 0) の数を示し、R14 は炭素数1~3のアルキレン基を 示す)

【0058】(9)フッ素変性シリコーン

[0059]

【化13】

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SiO (CH<sub>3</sub>SiO) ₄, Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



20 (21)

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SiD (CH<sub>3</sub>SiO)<sub>0</sub>, (CH<sub>3</sub>SiO)<sub>0</sub>, Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> R16

【0066】〔式中、o′、p′は各々0~500(好 ましくは $1\sim200$ 。但しo′=p′=0の場合はな い) の数を示し、R15 は炭素数2~18のアルキル基、※

※R<sup>17</sup>はC<sub>0</sub>・E<sub>20</sub>・(q′=0~4)を示す)

(23)

[0067]

【化16】

 $(CH_3)_3 SiO[(CH_3)_2 SiO)]_{r'} (CH_3 SiO)_{s'} Si(CH_3)_3$ (24)1 R18

【0068】〔式中、r′、s′は各々1~1000 (好ましくは1~200) の数を示し、R18 は炭素数1 0~16のアルキル基を示す)

【0069】これらの水不溶性不揮発性シリコーンは単 40 合計で0.1~10.0%配合されるのが好ましい。 独又は二種以上を組み合わせて用いることができ、全組 成中に0.01~10%配合するのが好ましい。また、 これらのシリコーンは種々の粘度のものを混合して用い ることもできる。これらのシリコーンは、単独又は混合 後の粘度が1000cs以上のものが経時安定性、感触と も最も良好であり好ましい。

【0070】本発明において、水不溶性高分子粉体と水 不溶性不揮発性シリコーンの配合比は、それぞれの種類 によっても異なるが、水不溶性高分子粉体:水不溶性不 \*【0060】〔式中、1′は1~400 (好ましくは1 ~250) の数を示す〕

12

【0061】(10)環状シリコーン・

[0062]

【化14】

 $R^{15}$ SiD (22)

【0063】〔式中、m'は3~8の数を示し、R15は 炭素数1~3のアルキル基を示す)

【0064】(11)アルキル変性シリコーン

[0065]

【化15】

比)、特に1:100~1:20 (重量比) とするのが 好ましい。また、本発明の洗浄剤組成物中には、水不溶 性高分子粉体と水不溶性不揮発性シリコーンとは双方の

【0071】本発明に用いる界面活性剤としては、アニ オン性、両性及び非イオン性のいずれを用いてもよく、 具体的には、次のものが例示される。

【0072】アニオン性界面活性剤:

- (1) 平均炭素数10~16のアルキル基を有する直鎖 又は分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩。
- (2) 平均炭素数10~20の直鎖又は分枝鎖のアルキ ル基又はアルケニル基を有し、1分子内に平均0.5~ 8モルのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 揮発性シリコーン=1:100~90:100(重量 50 プチレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレン

-531-

オキサイドが $0.1/9.9\sim9.9/0.1$ の比であるいはエチレンオキサイドとプチレンオキサイドが $0.1/9.9\sim9.9/0.1$ の比で付加したアルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩。

- (3) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有するアルキル又はアルケニル硫酸塩。
- (4) 平均10~20の炭素原子を1分子中に有するオレフィンスルホン酸塩。
- (5) 平均10~20の炭素原子を1分子中に有するアルカンスルホン酸塩。
- (6) 平均10~24の炭素原子を1分子中に有する飽和又は不飽和脂肪酸塩。
- (7) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1分子中に平均0.5~8モルのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、プチレンオキサイドが0.1/9.9~9.9/0.1の比であるいはエチレンオキサイドとプチレンオキサイドが0.1/9.9~9.9/0.1の比で付加したアルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩。
- (8) 平均 $10\sim20$ の炭素原子から成るアルキル基又はアルケニル基を有する $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はエステル。
- (9) 炭素数8~24のアシル基、及び遊離カルポン酸 残基を有するN-アシルアミノ酸型界面活性剤。
- (10) 炭素数8~24のアルキル基又はアルケニル基 を有するリン酸モノ又はジエステル型界面活性剤。
- (11) 平均炭素数8~16のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸モノエステル塩。

【0073】両性界面活性剤:

- (12) 炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基も しくはアシル基を有するα位付加型、2級アミド型、も しくは3級アミド型のイミダゾリン系両性界面活性剤。
- (13) 炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基も しくはアシル基を有するカルポペタイン系、アミドペタ イン系、スルホペタイン系、ヒドロキシスルホペタイン 系、もしくはアミドスルホペタイン系両性界面活性剤。

【0074】非イオン性界面活性剤:

(14) 炭素数 10~20の長鎖アシル基を有する高級 40 脂肪酸アルカノールアミド又はアルキレンオキサイド付加物。

(15) 次の一般式

 $R^{19} - 0 - (R^{20}0)_1 \cdot - (G)_{\bullet}$ 

〔式中、 $R^{10}$ は炭素数  $6\sim18$ の直鎖又は分枝鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $R^{20}$ は炭素数  $2\sim4$ のアルキレン基を示し、Gは炭素数  $5\sim6$ の選元糖を示し、t'は  $0\sim10$ 、u'は  $1\sim10$ の数を示す〕で表わされるアルキルグリコシド系界面活性剤。

【0075】これらの界面活性剤のうち、特に (2) ア 50 ンプー1gを塗布して1分間泡立てた後、30秒間流水

14

ルキルエーテル硫酸塩、(3)アルキル硫酸塩、(10)長鎖アルキルリン酸モノエステル塩、(11)スルホコハク酸モノエステル塩等のアニオン性界面活性剤; (12)イミダゾリン系両性界面活性剤等の両性界面活性剤; (15)アルキルグリコシド系界面活性剤等の非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0076】これら界面活性剤は、一種又は二種以上を 組み合わせて用いることができ、全組成中に5~30 %、特に10~20%配合するのが好ましい。

10 【0077】本発明の洗浄剤組成物は、前配必須成分の他、通常のシャンプー等の洗浄剤に用いられる成分、例えばエチレングリコールジステアレート、エチレングリコールモノステアレート等の懸濁剤、プロピレングリコール、グリセリン等の溶解剤、エタノール、無機塩、高級アルコール、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブロピルセルロース、メチルセルロース、天然高分子類等の粘度調整剤、その他香料、色素、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗フケ剤、殺菌剤、防腐剤、pH調整剤などを必要に応じ、配合する20 ことができる。

【0078】また、残部は、水であり、通常50~90 %、好ましくは60~80%の割合で用いられる。

【0079】本発明の洗浄剤組成物は、まず水不溶性高分子粉体及び水不溶性不揮発性シリコーンをよく混合し、好ましくは界面活性剤を用いて分散せしめたものを調製し、これを界面活性剤及びその他の成分を含む水溶液に加え、分散せしめることにより、製造される。

【0080】かくして得られる本発明洗浄剤組成物は、 ヘアシャンプー、ホディシャンプー等に使用するのが好 30 ましい。

[0081]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 なお、経日安定性、洗髪後の乾燥時におけるしっとり感及びべとつき感の評価は以下の方法により行った。

【0082】(経日安定性)高さ10cmの保存瓶に9cmシャンプーを入れ、50℃で10日間保存し、シリコーンの浮きを上から、シリコーン及び粒子の沈降を下から計測し、以下の基準により各々評価した。

40 [0083]

【表1】評価

- ②:上から0mの浮き又は下から0mの沈降(経時安定性に優れる)
- 〇:上から3mm未満の浮き又は下から3mm未満の沈降 (経時安定性にやや優れる)
- △:上から3mm以上の浮き下から3mm以上の沈降(経時安定性に劣る)

【0084】(指通り及びさらさら感)健常な日本人女性毛髪20g(長さ15cm)を束ね、この毛髪束にシャンプー1gを終布して1分間泡立てた後、30秒間遊水

ですすぎ、次いでタオルドライを行った。更に、ドライヤーにて乾燥させ、乾燥状態のべたつき・指通り及びさらさら感に関して以下の基準により官能評価した。

[0085]

【表2】評価(べたつき・指通り)

- ◎: べたつかず・指通りが良くなめらか
- ○: ややべたつかず・指通りがやや良い
- △:べたつきがあり、指通りが悪い

(さらさら感)

\*◎:毛髪に滑り感が付与され大変さらさらする

〇:毛髪に多少滑り感が付与され多少さらさらする

16

△:毛髪に滑り感がなくさらさらしない

【0086】実施例1

以下に示す処方のシャンプーを下記製法により製造し、 これらについて、経日安定性、べたつき・指通り及びさ らさら感を評価した。結果を表10に示す。

[0087]

【表3】

#### (本発明品1)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル

硫酸ナトリウム(EO 3)

16%

- (2) 水不溶性シリコーン樹脂粉体(平均粒径4.5 μm, 真比重約1.3) (東芝シリコーン(株) 製, トスパール145) 0.6%
- (3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2. 4%

(4)保存料、着色剤、香料

充分量

(5) 水

パランス量

[0088]

#### ※ ※【表4】

# (本発明品2)

(1) アミドアミン型両性活性剤

16%

(2) 水不溶性シリコーン樹脂粉体

(東芝シリコーン(株)製,トスパール145)

0.6%

(3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2. 4%

(4) ポリ塩化ジメチルジアリルアンモニウムクロライド/アクリル アミド共重合体(メルク社製,マーコート550) 0.

0.5%

(5)保存料、着色剤、香料 (6)水 充分量 パランス量

[0089]

## ★ ★【表5】

## (本発明品3)

(1) ラウリル硫酸トリエタノールアミン

16%

(2)水不溶性シリコーン樹脂粉体

(東芝シリコーン(株)製,トスパール130)

0.5%

(3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2. 5%

(4) カチオン化セルロース

0.5%

(5) Zpt (ジンクピリチオン)

1.0%

(6) ポリピニルアルコール(7) 保存料、着色剤、香料

1.0% 充分量 パランス量

(8) 水

【表6】

# [0090]

#### (本発明品4)

(1) ポリオキシエチレン (4) ヤシ油アルキルスルホコハク酸

ジナトリウム

10% 10%

(2) ラウリル硫酸トリエタノールアミン (3) 水不溶性シリコーン樹脂粉体

(東芝シリコーン(株)製、トスパール120)

0.5%

(4) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2. 5%

(5) 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム

0.5%

(6) エチレングリコールモノステアレート

2.0%

(7) ラウリン酸ジエタノールアミド

2.0%

(8)保存料、着色剤、香料

充分量

(9)水

18 パランス最

## 【0091】本発明品1~4の製法

水不溶性シリコーン樹脂粉体とジメチルポリシロキサン をよく混合し、一部の界面活性剤で乳化分散した後に、 これを残りの界面活性剤と水、カチオン化ポリマー、4 級化アンモニウム塩、ラウリン酸ジエタノールアミド等 の水溶液に配合し、充分な保存料、着色剤、香料を加え た。また、本発明品3に関しては、ポリビニルアルコー ル中にZptを予備分散させて最後に配合する。本発明\* \*品4に関しては、懸濁剤として、エチレングリコールモ ノステアレートを60~70℃で配合しゆっくりと冷却 させた。また、アミドアミン型両性活性剤としては、N -ラウロイル-N-カルポキシメチル-(2-ヒドロキ シエチル)エチレンジアミドナトリウムを使用した。

[0092]

【表7】

#### (比較品1)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム

(EO 3)

16%

(2) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2.4%

(3) カチオン化セルロース

0.5%

(4) 保存料、着色剤、香料

充分量

(5)水

パランス量

[0093]

※ ※【表8】

(比較品2)

(1) アミドアミン型両性活性剤

16%

(2) 水不溶性シリコーン樹脂粉体

(東芝シリコーン(株)製,トスパール120)

0.5%

(3) ポリ塩化ジメチルジアリルアンモニウムクロライド/ アクリルアミド共重合体 (Merck & Co. Inc)

(マーコート550)

0.5%

(4) 保存料、着色剤、香料

充分量

(5)水

パランス量

【0094】比較品1、2の製法

★な着色剤、香料を加える。また、アミドアミン型両性活 性剤は、本発明品と同じ物を使用した。

水不溶性シリコーン樹脂粉体又はジメチルポリシロキサ ンを一部の界面活性剤で乳化分散した後、残りの界面活

[0095]

性剤と水、カチオン化ポリマーの水溶液に配合し、充分★30 【表9】

#### (比較品3)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム

(EO 3)

16%

(2) 水可溶性シリコーン樹脂粉体

(東芝シリコーン (株) 製, TSA750)

0.6%

(3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2.4%

(4) 保存料、着色剤、香料

充分量

(5)水

パランス量

【0096】比較品3の製法

し、充分な着色剤、香料を加えた。

水可溶性シリコーン樹脂とジメチルポリシロキサンをよ 40 【0097】 く混合し一部の界面活性剤で乳化分散した後に、残りの

界面活性剤と水、カチオン化ポリマーの水溶液に配合

【表10】

項目	7	英	明日	比較品			
74 1	1	2	3	4	1	2	3
経日安定性	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ
べたつき・指通り	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ
さらさら感	0	0	0	0	0	Δ	Δ

【0098】 実施例2

10\*らさら感を評価した。結果を表27及び表28に示す。

20

以下に示す処方のシャンプーを下記製法により製造し、

[0099]

これらについて、経日安定性、べたつき・指通り及びさ\*

【表11】

#### (本発明品5)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム

(EO 3)

16%

(2) シリカ粉体(新日鐡化学(株) 製, エスクォーツM-0.5,

粒径0.5 µm)

0.6%

(3) ジメチルポリシロキサン(1,000cs)

2.4%

(4)保存料、着色剤、香料

充分量

(5) 水

パランス量

[0100]

※ ※【表12】

(本発明品6)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム

(EO 3)

16%

(2) シリカ粉体 (新日鐡化学 (株) 製, エスクォーツM-1, 粒径1.0μm)

(3) ジメチルポリシロキサン (50,000cs)

0.6% 2. 4%

(4) 保存料、着色剤、香料

充分量

(5)水

パランス量

[0101]

★30★【表13】

(本発明品7)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム

(EO 3)

16%

(2) シリカ粉体(旭硝子(株) 製,シルデックスL-31,

粒径3μm)

0.6%

(3) ジメチルポリシロキサン

2. 4%

(4) カチオン化セルロース

0.4% 充分量

(5) 保存料、着色剤、香料

パランス量

\*:2000万cs以上のジメチルポリシロキサン20% 40☆【0102】 と100csのジメチルポリシロキサン80%の混合物 ☆ 【表14】

(本発明品8)

(6) 水

(5)水

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム

(EO 3)

16%

(2) シリカ粉体(旭硝子(株) 製,シルデックスレー51,

粒径5μm)

0.6%

(3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

2.4%

(4) 保存料、着色剤、香料

充分量 パランス量

50 【表15】

[0103]

(12)21 22 (本発明品9) (1) アミドアミン型両性活性剤 16% (2) シリカ粉体(旭硝子(株) 製,シルデックスレー31, 0.6% 粒径3μm) (3) ジメチルポリシロキサン (10,000cs) 2. 0% (4) メチルフェニルポリシロキサン (100cs) 0.5% (5) ポリ塩化ジメチルジアリルアンモニウムクロライド/アクリル アミド共重合体 (メルク社製、マーコート550) 0.5% (6) 保存料、着色剤、香料 充分量 (7) 水 パランス量 [0104] \* \* 【表16】 (本発明品10) (1) ラウリル硫酸トリエタノールアミン (2) シリカ粉体 (新日鐵化学(株) 製, エスクォーツM-0.5, 粒径0.5μm) 0.5% (3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs) 2. 5% (4) カチオン化セルロース 0.5% (5) Zpt (ジンクピリチオン) 0.8% (6) ポリピニルアルコール 1.0% (7) 保存料、着色剤、香料 充分量 (8) 水 パランス量 [0105] ※ ※ 【表17】 (本発明品11) (1) ラウリル硫酸トリエタノールアミン 16% (2) シリカ粉体(旭硝子(株) 製,シルデックスレー51, 粒径5μm) 0.5% (3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs) 2.0% (4) 脂肪酸アルコール変性シリコーン (100cs) 0.5% (5) オクトピロックス 0.5% (6) 保存料、着色剤、香料 充分量 (7)水 パランス量 [0106] ★ ★【表18】 (本発明品12) (1) ポリオキシエチレン (4) ヤシ油アルキルスルホコハク酸 ジナトリウム 10% (2) ラウリル硫酸トリエタノールアミン 10% (3) シリカ粉体(旭硝子(株)製,シルデックスレー51, 粒径5μm) 0.5%

(4) ジメチルポリシロキサン (100,000cs)

(5) 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム

(6) エチレングリコールジステアレート

(7) ラウリン酸ジエタノールアミド

(8)保存料、着色剤、香料

【0107】本発明品5~12の製法

シリカ粉体とジメチルポリシロキサンをよく混合し、一 部の界面活性剤で乳化分散した後に、残りの界面活性剤 と水、カチオン化ポリマー、4級化アンモニウム塩、ラ ウリン酸ジエタノールアミド等の水溶液に配合し、充分 な保存料、着色料、香料を加えた。また、本発明品10 50 ルポキシメチルー(2-ヒドロキシエチル)エチレンジ

(9) 水

に関しては、ポリピニルアルコール中にZptを予備分 散させて最後に配合する。本発明品12に関しては、懸 濁剤として、エチレングリコールジステアレートを60 ~70℃で配合しゆっくりと冷却させた。また、アミド アミン型両性活性剤としては、N-ラウロイル-N-カ

2. 5%

0.5%

2. 0%

2.0%

パランス量

充分量

(13) 23 24 アミンナトリウムを使用した。 \*【表19】 [0108] (比較品4) (1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (EO 3) 16% (2) カチオン化セルロース 0.4% (3) 保存料、着色剂、香料 充分量 (4) 水 パランス量 [0109] ※ ※【表20】 (比較品5) (1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (EO 3) 16% (2) ジメチルポリシロキサン(1,000cs) 2.4% (3) 保存料、着色剤、香料 充分量 (4) 水 パランス量 [0110] ★ ★【表21】 (比較品6) (1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (EO 3) 16% (2) ジメチルポリシロキサン (50,000cs) 2.4% (3) 保存料、着色剤、香料 充分量 (4) 水 パランス量 [0111] ☆ ☆【表22】 (比較品7) (1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (EO 3) 16% (2) カチオン化セルロース 0.4% (3) ジメチルポリシロキサン (50,000cs) 2. 4% (4) 保存料、着色剤、香料 充分量 (5)水 パランス量 [0112] ◆【表23】 (比較品8) (1) アミドアミン型両性活性剤 16% (2) ジメチルポリシロキサン (10,000cs) 2.0% (3) メチルフェニルポリシロキサン (100cs) 0.5% (4) ポリ塩化ジメチルジアリルアンモニウムクロライド/ アクリルアミド共重合体(メルク社製,マーコト550) 0.5% (5)保存料、着色剤、香料 充分量 (6)水 パランス量 [0113] \*40\*【表24】 (比較品9) (1) ラウリル硫酸トリエタノールアミン 16% (2) ジメチルポリシロキサン (100,000cs) 2. 5% (3) カチオン化セルロース 0.5% (4) Zpt (ジンクピリチオン) 0.8% (5) ポリピニルアルコール 1.0% (6)保存料、着色剤、香料

(比較品10)

[0114]

(7)水

【表25】

充分量

パランス量

25 26 (1) ラウリル硫酸トリエタノールアミン 16% (2) ジメチルポリシロキサン (100,000cs) 2.0% (3) 脂肪酸アルコール変性シリコーン (100cs) 0.5% (4) オクトピロックス 0.5%

(5) 保存料、着色剤、香料 (6)水

充分量 パランス量

1 0 0

[0115]

\*【表26】

#### (比較品11)

(1) ポリオキシエチレン (4) ヤシ油アルキルスルホコハク酸

	シノトリンム	1076
(2)	ラウリル硫酸トリエタノールアミン	10%
(3)	ジメチルポリシロキサン(100, 000cs)	2.5%
(4)	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
(5)	エチレングリコールジステアレート	2.0%
(6)	ラウリン酸ジエタノールアミド	2.0%
(7)	保存料、着色剤、香料	充分量
(8)	水	パランス量

# 【0116】比較品4~11の製法

シリコーン化合物を良く混合し、一部の界面活性剤で乳 リマー、4級化アンモニウム塩、ラウリン酸ジエタノー ルアミド等の水溶液に配合し、充分な保存料、着色剤、 香料を加えた。また、比較品4に関しては、ポリオキシ エチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、カチオン化 セルロース及び水を混合した後、保存料、着色剤、香料 を加えた。更に、比較品8に関しては、ポリビニルアル※

※コール中にZptを予備分散させて最後に配合する。比 較品10に関しては、懸濁剤として、エチレングリコー 化分散した後に、残りの界面活性剤と水、カチオン化ポ 20 ルジステアレートを60~70℃で配合しゆっくりと冷 却させた。また、アミドアミン型両性活性剤としては、 N-ラウロイル-N-カルボキシメチル- (2-ヒドロ キシエチル)エチレンジアミンナトリウムを使用した。

[0117]【表27】

項目			本	発	明	品		
у, п	5	6	7	8	9	10	11	12
経日安定性	0	0	0	0	0	0	0	0
べたつき・指通り	0	0	0	0	0	0	0	0
さらさら感	0	0	0	0	0	0	0	0

[0118]

#### ★【表28】

	項目					比	ŧ	Ż.	品			
				4	5	6	7	8	9	10	11	
経	B	安	定	性	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
~1	とつ	<b>ě</b> ·	指通	り	۵	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
ਣ	b	さ	5	感	Δ	Δ	0	0	0	Δ	Δ	0

【0119】 実施例3

らさら感を評価した。結果を表32に示す。

以下に示す処方のシャンプーを下記製法により製造し、 これらについて、経日安定製、べたつき、指通り及びさ

[0120]【表29】

(本発明品13)

(1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル

28 硫酸ナトリウム (EO 3) 16% (2) 水不溶性樹脂粉体 (東レ (株) 製, ナイロンパウダー, 粒径7μ四) 0.6% (3) ジメチルポリシロキサン (1000cs) 2.4% (4) 保存料、着色剤、香料 充分量 (5) 水 パランス量 [0121] \* \*【表30】 (本発明品14) (1) ポリオキシエチレンラウリルエーテル 硫酸ナトリウム (EO 3) 16% (2) 水不溶性樹脂粉体(松本油脂製薬(株)製. マイクロスフェアーM-100, 粒径6μm) 0.6% (3) ジメチルポリシロキサン (100,000cs) 2.4% (4)保存料、着色剤、香料 充分量 (5) 水 パランス量 [0122] ※ ※【表31】 (本発明品15) (1) アミドアミン型両性活性剤 16% (2) 水不溶性樹脂粉体 (日本合成ゴム (株) 製, DYNOSPHERES SS-021-P. 粒径2μm) 0.6% (3) ジメチルポリシロキサン (10,000cs) 2.0% (4) メチルフェニルポリシロキサン (100cs) 0.5% (5) ポリ塩化ジメチルジアリルアンモニウムクロライド /アクリルアミド共重合体(Merck&Co. Inc製, マーコート550) 0.5% (6) 保存料、着色剤、香料 充分量 (7) 水 パランス量

# 【0123】本発明品13~15の製法

水不溶性樹脂粉体とシリコーン化合物とを良く混合し、 30 【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物はシリコーンを含 一部の界面活性剤で乳化分散したのちに、残りの界面活 性剤と水、カチオン化ポリマー、4級化アンモニウム 塩、ラウリン酸ジエタノールアミド等の水溶液に配合 し、充分な保存料、着色剤、香料を加える。比較品は 4, 7, 8

[0124]

【表32】

本発明品 項 目 13 14 15 経日安定性 べたつき・指通り 0 0 0 さらさら感  $\circ$ 

[0125]

みながらも長期間安定で、しかも、べたつきがなくコン ディショニング効果に優れたものである。

40

# \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

# DETAILED DESCRIPTION

# [Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application] This invention relates to the cleaning agent constituent excellent in the conditioning effects, like excel in stability with the passage of time, moreover there is no stickiness, and it is good a good feeling of use, and as a comb which has the emulsion structure of a cleaning agent constituent, and the solid phase / oil phase / aqueous phase which water-insoluble nature macromolecule fine particles and water-insoluble nature non-volatile silicone distributed in the surfactant aqueous solution at details further.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally in recent years, cleaning agent constituents, such as a shampoo, have not only a detergency but various effects. The shampoo which gives the conditioning effect to especially hair has much need recently, and many classes are developed.

[0003] In order to give the conditioning effect, add silicone to the charge of hair makeup, lubricity and water repellence are made to increase, examination which raises a feeling of use is made, and there are much researches and a report (U.S. Pat. No. 2826551, No. 3964500, etc.).

[0004] However, that this technology should be applied to a cleaning agent, even if it makes silicone distribute as an emulsion in an aqueous solution using a surfactant, it dissociates and these are lacked at stability, and if you make it blend so much in order to acquire especially the conditioning effect, separation will become remarkable.

[0005] moreover, a surfactant is made to distribute hyperviscous silicone and the charge of hair makeup which gave the conditioning effect is indicated -- \*\*\*\* (JP,61-210022,A, JP,64-13012,A, JP,64-13013,A, etc.) -- hyperviscous silicone was accumulated in hair by continuous use, a feeling of stickiness and a heavy feeling of oiliness arose, and this charge of hair makeup had the defect that moreover a settlement of hair got worse.

[0006] On the other hand, silicone resin and silicone are blended and charges of hair makeup, such as a setting lotion which forms the good coat of set nature in the hair surface, hair spray, and a charge for a haircut, are indicated (JP,61-161214,A, a 63-313713 official report, JP,1-165509,A, etc.). However, these are essentially hair set agents, and since there is the need of making the coat of silicone resin forming in hair, silicone resin is dissolved and used for a certain solvent in a product. Therefore, when it was blended into these charges of hair makeup and the silicone resin of solvent fusibility was blended with cleaning agents, such as a shampoo, it was almost the case which produces a feeling of stickiness, or passes and spoils the Tokiyasu quality.

[0007] Moreover, the charge of skin makeup which comes to distribute the mixture of hydrophobic fine particles, such as a silicone resin particle, and oils, such as silicone, to the aqueous phase using a bridge formation mold Pori acrylic high molecular compound is indicated by JP,2-19310,A. However, this charge of makeup was not what cannot apply to the system of hypoviscosity with indispensable surfactants, such as a shampoo, about foundation etc. although it is good by the system with high viscosity, and raises the feel over hair.

[0008] Furthermore, the hairdressing agent using a silica particle which flexibility, smooth nature, and antistatic nature is given, there is no stickiness, and the hair rinse agent which can hold a hair style easily was indicated by JP,57-140708,A, and blended particle powder, such as a silica particle, and which there is no stickiness, gives admiration smoothly and has the outstanding set force is indicated by JP,4-124121,A. however, the charge of hair makeup using these silica particles -- as a rinse agent or a spray mold charge for a haircut -- \*\*\*\* -- it was-izing, and since it was what maintains the homogeneity of a silica particle hyperviscosity-izing or by shaking, there was a trouble of dissociating, if it applies to cleaning agents, such as a shampoo which is a hypoviscosity system, and pharmaceutical-preparation-izing was difficult.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention makes stability distribute silicone in a surfactant, and does not have the stickiness after desiccation, and is to offer the cleaning agent constituent excellent in a feeling of use, and the conditioning effect.
[0010]

[Means for Solving the Problem] In this actual condition, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons found out a cleaning agent constituent which distributed water-insoluble nature macromolecule fine particles in water-insoluble nature non-volatile silicone, and made this distribute in a surfactant aqueous solution further being stable, and there being no stickiness etc., and excelling in the conditioning effect, and completed this invention.

[0011] That is, this invention offers a cleaning agent constituent which made mixture of water-insoluble nature macromolecule fine particles and water-insoluble nature non-volatile silicone distribute in a surfactant aqueous solution.

[0012] As water-insoluble nature macromolecule fine particles used for this invention It is not what will be limited especially if an early particle size and an early gestalt are maintained even if it is insoluble in water and pharmaceutical-preparation-izes to a cleaning agent. Preferably Almost all solvents including water, for example, water, a methanol, Ethanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, Propylene glycol, an acetone, a methyl ethyl ketone, ethylcellosolve, Butyl cellosolve, a cellosolve acetate, ethyl acetate, butyl acetate, It is insoluble to almost all organic solvents, such as a tetrahydrofuran, diacetone alcohol, n-hexane, kerosene, benzene, toluene, a xylene, chloroform, and perchloroethylene, and various silicone.

[0013] as these water-insoluble nature macromolecule fine particles -- "science of a sol-gel method" it is indicated by the 59-60th page, \*\*\*\*\*\*\*, a company of the AGUNE \*\* Style, and 1989 annual publications. The following type (1)
[0014]

[0015] The amorphous silicon dioxide which has the network structure which came out and constructed the bridge in three dimension by siloxane association which is expressed is mentioned. Also chemically, this is odorless stable and white fine particles while it has the structure where the molecule surface was covered by the silanol group and is hydrophilicity.

[0016] Moreover, the hydrophobic silica particle which processed the silanol group of such the amorphous silicon-dioxide surface according to the conventional method with methyl hydrogen silicone etc. can also be used.

[0017] Since it passes, so that mean particle diameter becomes small, and the Tokiyasu quality improves, its thing of the range whose mean particle diameter is 0.01-500 micrometers is desirable, and when this amorphous silicon dioxide or its methyl hydrogen siliconization object ("silica fine particles" is called below) takes into consideration improvement in the feel at the time of desiccation, the thing of the range especially whose mean particle diameter is 0.1-10 micrometers is desirable [ an object ]. Although especially the configuration of a particle is not limited, for improvement in the feel after desiccation, a spherical thing is desirable.

[0018] As a commercial item of the silica fine particles with which are satisfied of the above-mentioned conditions, sill DEKKUSU by Asahi Glass Co., Ltd., S Quartz by Nippon Steel Chemical Co., Ltd., and the ADOMA fine Admax \*\* are mentioned, for example.

[0019] Moreover, the water-insoluble nature silicone resin fine particles (henceforth "silicone resin fine particles") which have the structure which constructed the bridge in three dimension by siloxane association as water-insoluble nature macromolecule fine particles in this invention can also be used, and a Toshiba Silicone toss pearl, KMP590 by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Dow Corning Toray Silicone TOREFIRUR, etc. are mentioned as a commercial item of such resin.

[0020] Moreover, that [its] whose true specific gravity is 0.97-1.5g/ml in the range whose mean particle diameter is 0.1-500 micrometers is desirable, and when these silicone resin fine particles take into consideration the stability of a constituent with the passage of time, and the feel at the time of desiccation especially, the thing of the range of 0.1-10 micrometers is desirable [fine particles]. Moreover, although especially the configuration of silicone resin fine particles is not limited, in order to be improvement in the feel after desiccation, its spherical thing is desirable.

[0021] As silicone resin fine particles with which are satisfied of the above-mentioned conditions, the Toshiba Silicone toss pearl etc. is mentioned, for example.

[0022] Furthermore, as water-insoluble nature macromolecule fine particles in this invention, polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polyamide, polyester, these copolymers, or a styrene divinylbenzene copolymer can also be used (henceforth "resin fine particles").

[0023] These resin fine particles have the desirable thing of the range whose mean particle diameter is 100 micrometers or less when the stability of a constituent with the passage of time and the feel at the time of desiccation are taken into consideration and 0.1-75 micrometers of whose mean particle diameter are 0.5-50 micrometers especially. Moreover, although especially the configuration of resin fine particles is not limited, in order to be improvement in the feel after desiccation, its spherical thing is desirable.

[0024] As resin fine particles with which are satisfied of the above-mentioned conditions, the Matsumoto Yushi-Seiyaku microsphere, the nylon powder by Toray Industries, Inc.,

DYNOSPHERES by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., etc. are mentioned, for example.

[0025] As for especially the loadings to this invention cleaning agent constituent of water-insoluble nature macromolecule fine particles, considering as 0.05 - 2% is desirable 0.01 to 10% of the weight ("%" only shows hereafter). Since fine particles will precipitate if the distributed stabilization effect and the conditioning effect of fine particles with the loadings of these fine particles sufficient at less than 0.01% are not acquired but it exceeds 10%, it is not desirable.

[0026] moreover, as water-insoluble nature non-volatile silicone used for this invention It has the shape of liquefied at ordinary temperature ordinary pressure, or a paste. The silicone of water-insoluble nature and a non-volatile, For example, dimethylpolysiloxane which is illustrated by JP,63-313713,A etc., Although methylphenyl polysiloxane, polyether denaturation silicone, amino denaturation silicone, fatty-acid denaturation silicone, fluorine denaturation silicone, annular silicone, and alkyl denaturation silicone, alcoholic denaturation silicone, fatty alcohol denaturation silicone, etc. are mentioned More specifically, the thing of (1) - (11) shown below is mentioned.

[0027] (1) Dimethylpolysiloxane (CH3) 3SiO[(CH3) 2SiO] aSi3 (CH3) (1) [a shows the number of 0-20,000 among a formula.] [0028] (2) Methylphenyl polysiloxane [0029] [Formula 2] 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SiO}_{\text{C}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{3} \\ \text{SiO}_{\text{C}} \\ \text{C}_{\text{G}} \\ \text{H}_5 \\ \text{C}_{\text{G}} \\ \text{H}_5 \\ \text{C}_{\text{G}} \\ \text{H}_5 \\ \text{C}_{\text{G}} \\ \text{C}_{\text{G}}$$

[0030] b, c, and d show the number of b+c+d=10-10,000 among [type. However, it is d!=0 at the time of c=0, and is c!=0 at the time of d=0.]

[0031] (3) The amino denaturation silicone polymer which is a polymer of the ORGANO siloxane which has at least one amino alkyl group in amino denaturation silicone 1 molecule. Although what contains a methyl group as functional groups other than an amino alkyl group is generally used into the ORGANO siloxane which forms this amino denaturation silicone polymer, a cycloalkyl radical; hydroxy group, a hydroxyalkyl radical, an oxy-alkylene group, or polyoxyalkylene groups, such as aryl group; cyclohexyl radicals, such as alkenyl radical; phenyl groups, such as alkyl group; vinyl groups, such as an ethyl group and a propyl group, and an allyl group, and a naphthyl group, etc. can be included. The typical example of the amino alkyl group contained in an amino denaturation silicone polymer is shown by a general formula (3) or (4) below.

[Formula 3]

$$-R^{1} \leftarrow R^{2} \xrightarrow{e} \leftarrow NHCH_{2}CH_{2} \xrightarrow{f} N \stackrel{R^{3}}{\underset{|_{\scriptstyle R}^{3}}{\stackrel{|_{\scriptstyle R}^{4}}{\longrightarrow}}} R^{3}$$

$$-R^{1} \leftarrow R^{2} \xrightarrow{e} \leftarrow NHCH_{2}CH_{2} \xrightarrow{f} N \stackrel{R^{3}}{\underset{|_{\scriptstyle R}^{3}}{\longrightarrow}} R^{3} \cdot Z^{-}$$

$$(4)$$

基を示し、e及び f は () ~ 6の整数を示し、 Z はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す)

[0033] Although an alkylene arylene radical like a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, an alkylene group like -CH2CH(CH3) CH2-, and -(CH2) 2-C6H4- as a divalent hydrocarbon group of R1 is mentioned, an alkylene group, especially a propylene radical are [ among these ] desirable. As a univalent hydrocarbon group of R3 and R4, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a hexyl group, and a phenyl group are mentioned. Moreover, the both sides of R3 and R4 may be a hydrogen atom or a univalent hydrocarbon group, R3 may be a hydrogen atom, and R4 may be a monovalent hydrocarbon radical. Furthermore, the desirable values of d and e are e= 0 and f= 1. The typical example of a hydroxyalkyl radical is shown by the following general formula (5). -R1OH (5)

[R1 has the same semantics as the above among a formula.]

The typical example of an oxy-alkylene group and a polyoxyalkylene group is shown by the following general formula (6).

-(R1)g-O-(CiH2iO)h-H(6)

[R1 has the same semantics as the above among a formula, g shows 0 or 1, h shows the integer of 1-100, and i shows the integer of 1-5.]

(6) g= 1 and h set it the integer of 3-70, and, as for a thing desirable among the hydroxyalkyl radicals expressed with a formula, i is set to 2 or 3. Here, the thing of 2 or 3 may join [h] together the letter of a block, or in the shape of random. As for this, the same is said of the case of the combination of the integer of other i. A typical amino denaturation silicone polymer is expressed with the following general formula (7) or (8).

[0034]

[Formula 4]
$$R^{5} = \begin{cases} CH_{3} \\ Si0 \\ CH_{3} \end{cases} k = \begin{cases} R^{7} \\ Si0 \\ R^{8} \end{cases} \ell^{6}$$
(7)

$$R^{5} = \begin{pmatrix} CH_{3} \\ Si0 \\ CH_{3} \end{pmatrix}_{j} = \begin{pmatrix} CH_{3} \\ Si0 \\ R^{7} \end{pmatrix}_{k} = \begin{pmatrix} CH_{3} \\ Si0 \\ R^{8} \end{pmatrix}_{\ell} = R^{6}$$
 (8)

[0035] R5 shows a methyl group or a hydroxy group among [type, and R6 shows a methyl group or a hydrogen atom. R -- seven -- said -- having carried out -- amino -- an alkyl group -- (-- three --) -- or - (-- four --) -- being shown -- R -- eight -- a hydroxy group -- hydroxyalkyl -- a radical -- oxy-one -- an alkylene group -- or -- a polyoxyalkylene group -- being shown -- j -- k -- 1 -- molecular weight -- depending -- an integer -- being shown -- ] -- among these -- especially -- being desirable -- amino -- denaturation -- silicone -- a polymer -- the following general formula (9) -- a front [0036]

[Formula 5]
$$HO = \begin{cases} CH_3 \\ I \\ SiO \end{cases} \qquad \begin{pmatrix} OH \\ I \\ SiO \end{pmatrix} \qquad H$$

$$CH_3 \qquad m \qquad \begin{pmatrix} I \\ R7 \\ R7 \end{pmatrix} \qquad n \qquad (9)$$

[0037] R7 shows the above mentioned amino alkyl group (3) or (4) among [type.] which shows the integer for which m and n depend on molecular weight -- the typical thing of the amino denaturation silicone polymer in this invention is expressed with the following general formula (10) again -- The average molecular weight of a polymer is about 3,000 to 100,000 thing, and this is indicated in the 3rd edition (U.S. Cosmetic Ingredient Dictionary) of a CTFA lexicon under the name of the AMOJIMECHI cone (Amodimethicone).

[Formula 6]

[0038]

$$HO = \begin{pmatrix} CH_3 \\ I \\ SiO \\ CH_3 \end{pmatrix}_0 = \begin{pmatrix} OH \\ I \\ SiO \\ CH_2)_3 \\ I \\ NH \\ I \\ (CH_2)_2 \\ I \\ NH_2 \end{pmatrix}_P$$
 (10)

[0039] [o and p show the integer depending on molecular weight 3,000-100,000 among a formula.] [0040] (4) Fatty-acid denaturation silicone [0041]

$$(CH_3)_3 Si0 = \begin{pmatrix} CH_3 \\ Si0 \\ CH_3 \end{pmatrix}_q = \begin{pmatrix} CH_3 \\ Si0 \\ CCH_2)_t & OCOR^9 \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} (CH_2)_x & OCOR^9 \\ Si0 \\ (CH_2)_t & OCOR^9 \end{pmatrix}_s Si (CH_3)_3$$

$$(11)$$

[0042] [q, r, and s show the number of 1-1000 among a formula, t shows the number of 0-10, and R9 shows CuH2u+1 (u=9-21).]

[0043] (5) Alcoholic denaturation silicone [0044]

[Formula 8] 
$$HO(CH_2) \cdot R^{10} - [(CH_3)_2 SiO]_v (CH_3)_2 SiR^{10} - CH_2OH$$
 (12)

$$(CH_3)_3 SiO[(CH_3)_2 SiO]_v (CH_3 SiO)_w Si(CH_3)_3$$
 (13)

[0045] [v and w show the number of 1-1000 (preferably 1-200) respectively among a formula, and R10 shows CxH2x (x=0-4).

[0046] (6) Fatty alcohol denaturation silicone [0047]

$$(CH_{3})_{3} SiO = \begin{bmatrix} CH_{3} \\ SiO \\ CH_{3} \end{bmatrix}_{y} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ SiO \\ (CH_{2})_{b} \cdot OR^{11} \end{bmatrix}_{z} \begin{bmatrix} (CH_{2})_{b} \cdot OR^{11} \\ SiO \\ (CH_{2})_{b} \cdot OR^{11} \end{bmatrix}_{a} Si (CH_{3})_{3}$$

$$(1 4)$$

[0048] [In 1-500 (preferably 1-50), and a', the number of 0-500 (preferably 0-50) and b' show [ y / 1-1000 (preferably 1-100)z] the number of 0-5 among a formula, and R11 shows Cc'H2c'+1 (c'=4-22).]

[0049] (7) Low HLB polyether denaturation silicone (HLB<8) [0050]

[Formula 10]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{S}_{i} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{S}_{i} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{S}_{i} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{S}_{i} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{II} \\ \text{CH}_{3} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{R}^{12} - \begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{S}_{i} - 0
\end{array}
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{S}_{i} - 0
\end{array}
\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{S}_{i} - R^{12}
\end{array}$$
(16)

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{CH}_{3} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{S}_{i} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}$$

[0051] [R12 shows among a formula the radical shown by after-mentioned (18) or (19), and d' and e' show the number which sets molecular weight to 2,000-100,000.]

-(R13)f'-O-(Cg'H2g')h'-H (18)

[R13 shows a divalent hydrocarbon group among a formula, f' shows 0 or 1, g' shows the integer of 1-5, and h' shows the integer of 1-20.]

Although a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, a branched-chain alkylene group like -CH2CH(CH3) CH2-, an alkylene arylene radical like -(CH2) 2-C6H4-, etc. are mentioned as a divalent hydrocarbon group of R13, an alkylene group, especially a propylene radical are [ among these ] desirable. That whose h' f=1 and g' is the integers of 5-15 in 2 or 3 among the radicals shown by the formula (18) is desirable. Here, the thing of 2 or 3 may combine [ g' ] -Cg'H2 g'O- of h' individual the letter of a block, or in the shape of random.

[0053]

[Formula 11] 
$$\leftarrow \mathbb{R}^{13} \xrightarrow{}_{f}$$
 0  $\leftarrow \mathbb{CH}_2\mathbb{CHCH}_2\mathbb{O} \xrightarrow{}_{i}$  H (19) OH

[0054] [R13 has the same semantics as the above among a formula, f shows 0 or 1, and i shows the integer of 0-10.]

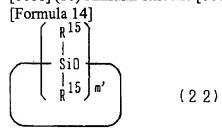
That from which i' becomes the integer of 2-4 by f=1 among the radicals shown by (19) is desirable. [0055] (8) Epoxy denaturation silicone [0056]

[Formula 12]

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>j</sub>, [CH<sub>3</sub>·SiO]<sub>k</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

[0057] [In j', the number of 1-500 (preferably 1-250) and k' show the number of 1-50 (preferably 1-30) among a formula, and R14 shows the alkylene group of carbon numbers 1-3.] [0058] (9) Fluorine denaturation silicone [0059] [Formula 13]

[0060] [l' shows the number of 1-400 (preferably 1-250) among a formula.] [0061] (10) Annular silicone [0062]



[0063] [m' shows the number of 3-8 among a formula, and R15 shows the alkyl group of carbon numbers 1-3.]

[0064] (11) Alkyl denaturation silicone [0065]

[0066] The inside of [type, o', and p' are 0-500 (preferably 1-200.) respectively. however, in the case of o'=p'=0, the number which is not is shown, R16 shows the alkyl group of carbon numbers 2-18, and R17 shows Cq'H2q'(q'=0-4) -- ]

[0067] [Formula 16] (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO)]<sub>r</sub>, (CH<sub>3</sub>SiO)<sub>s</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> | 1 R<sup>18</sup> (24)

[0068] [r' and s' show the number of 1-1000 (preferably 1-200) respectively among a formula, and R18 shows the alkyl group of carbon numbers 10-16.]

[0069] As for these water-insoluble nature non-volatile silicone, it is desirable independent or to be able to use combining two or more sorts and to blend 0.01 to 10% during [all] a presentation. Moreover, these silicone can also mix and use the thing of various viscosity. The thing of 1000 or more cses passes, the Tokiyasu quality and a feel have the best viscosity after independent or mixing, and these silicone has it. [desirable]

[0070] In this invention, although the compounding ratio of water-insoluble nature macromolecule fine particles and water-insoluble nature non-volatile silicone changes also with each classes, it is desirable water-insoluble nature macromolecule fine-particles:water-insoluble nature non-volatile silicone =1:100-90:100 (weight ratio) and to carry out to especially 1:100 - 1:20 (weight ratio). Moreover, as for water-insoluble nature macromolecule fine particles and water-insoluble nature non-volatile silicone, in the cleaning agent constituent of this invention, it is desirable to be blended 0.1 to 10.0% in both sum totals.

- [0071] As a surfactant used for this invention, anionic, both sexes, and nonionic any may be used, and, specifically, the following are illustrated.
- [0072] Anionic surfactant: The straight chain or branched chain alkylbenzene sulfonates which has the alkyl group of (1) average carbon numbers 10-16.
- (2) it has the alkyl group or alkenyl radical of the straight chain of the average carbon numbers 10-20, or a branched chain, and an average of 0.5-8-mol ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, ethyleneoxide, and propylene oxide are the ratios of 0.1 / 9.9 9.9/0.1 at 1 intramolecular -- it is -- the alkyl which ethyleneoxide and butylene oxide added by the ratio of 0.1 / 9.9 9.9/0.1, or an alkenyl ethereal sulfate salt.
- (3) The alkyl or the alkenyl sulfate which has the alkyl group or alkenyl radical of the average carbon numbers 10-20.
- (4) The olefin sulfonate which has the carbon atom of an average of 10-20 in 1 molecule.
- (5) The alkane sulfonate which has the carbon atom of an average of 10-20 in 1 molecule.
- (6) The saturation which has the carbon atom of an average of 10-24 in 1 molecule, or an unsaturated fatty acid salt.
- (7) it has the alkyl group or alkenyl radical of the average carbon numbers 10-20, and an average of 0.5-8-mol ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, ethyleneoxide, and propylene oxide are the ratios of 0.1 / 9.9 9.9/0.1 in 1 molecule -- it is -- the alkyl which ethyleneoxide and butylene oxide added by the ratio of 0.1 / 9.9 9.9/0.1, or alkenyl ether carboxylate.
- (8) alpha-sulfo fatty-acid salt or ester which has the alkyl group or alkenyl radical which consists of the carbon atom of an average of 10-20.
- (9) The N-acylamino acid mold surfactant which has the acyl group and isolation carboxylic-acid residue of carbon numbers 8-24.
- (10) The phosphoric-acid monochrome which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 8-24, or a diester mold surfactant.
- (11) The polyoxyethylene alkyl sulfo succinic-acid monoester salt which has the alkyl group of the average carbon numbers 8-16.
- [0073] The imidazoline system amphoteric surface active agent of the alpha position addition mold which has the alkyl group, alkenyl radical, or acyl group of the Amphoteric surface active agent:(12) carbon numbers 8-24, the 2nd class amide mold, or the 3rd class amide mold.
- (13) The carbobetaine system which has the alkyl group, alkenyl radical, or acyl group of carbon numbers 8-24, an amide betaine system, a sulfobetaine system, a hydroxy sulfobetaine system, or an amide sulfobetaine system amphoteric surface active agent.
- [0074] The higher-fatty-acid alkanol amide or alkylene oxide addition product which has the long-chain acyl group of the Nonionic surfactant:(14) carbon numbers 10-20.
- (15) It is the alkyl glycoside system surfactant expressed with following general formula R19-O-(R20O) t'-(G) u' [R19 shows the alkyl group or alkenyl radical of the straight chain of carbon numbers 6-18, or a branched chain among a formula, R20 shows the alkylene group of carbon numbers 2-4, G shows the reducing sugar of carbon numbers 5-6, and 0-10, and u' show the number of 1-10 in t'].
- [0075] Nonionic surfactants, such as amphoteric surface active agent;(15) alkyl glycoside system surfactants, such as anionic surfactant;(12) imidazoline system amphoteric surface active agents, such as (2) alkyl ether sulfate, (3) alkyl sulfate, (10) long-chain alkyl phosphoric-acid monoester salt, and (11) sulfo succinic-acid monoester salt, are especially desirable among these surfactants.
- [0076] As for these surfactants, it is desirable to be able to use combining a kind or two sorts or more, and to blend 10 to 20% especially 5 to 30% during [ all ] a presentation.
- [0077] The component of which the cleaning agent constituent of this invention is used for cleaning agents, such as the usual shampoo besides said indispensable component, For example, suspension, such as ethylene glycol distearate and ethylene glycol monostearate, Resolvents, such as propylene glycol and a glycerol, ethanol, mineral salt, Higher alcohol, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl

cellulose, viscosity controlling agents, such as hydroxypropylcellulose, methyl cellulose, and naturally-ocurring polymers, other perfume, coloring matter, an ultraviolet ray absorbent, and an antioxidant -- anti- -- a dandruff -- an agent, a germicide, antiseptics, pH regulator, etc. can be blended if needed.

[0078] Moreover, the remainder is water and is usually preferably used at 60 - 80% of a rate 50 to 90%.

[0079] The cleaning agent constituent of this invention is manufactured by often mixing water-insoluble nature macromolecule fine particles and water-insoluble nature non-volatile silicone first, preparing the thing made to distribute using a surfactant preferably, and making this distribute in addition to the aqueous solution containing the component of a surfactant and others.

[0080] As for this invention cleaning agent constituent obtained in this way, it is desirable to use it for a hair shampoo, a HODI shampoo, etc.

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained further to details, this invention is not limited to these. In addition, evaluation of admiration and a feeling of stickiness was gently performed by the following methods at the time of the desiccation after daily stability and a shampoo.

[0082] (Daily stability) 9cm shampoo was put into the conservation bottle with a height of 10cm, and it saved for ten days at 50 degrees C, and from the top, sedimentation of silicone and a particle was measured from the bottom, and the following criteria estimated the float of silicone respectively.

[0083]

[A table 1] A 0mm [ from Evaluation O: ] float, or the bottom to 0mm sedimentation (it excels in stability with the passage of time)

O A less than 3mm [ from : ] float, or sedimentation of the bottom to less than 3mm (it excels in stability with the passage of time a little)

Sedimentation of under a float 3mm [ from \*\*: ] or more to 3mm or more (it is inferior to stability with the passage of time)

[0084] (And [ as a finger ] smoothly admiration) in 20g (a length of 15cm) of healthy Japanese female hair, apply shampoo 1g to this hair bunch in a bunch, and foam for 1 minute -- after \*\*, it is a stream for 30 seconds, and rinsed, and, subsequently towel dry cleaning was performed. Furthermore, it was made to dry with a dryer, reached stickiness and as the finger of dryness, and was smooth organic-functions evaluation by the following criteria about admiration.

[A table 2] Evaluation (stickiness and finger passage)

O: -- not sticky - finger passage -- good -- smooth O: -- it is not a little sticky, and there is a little good \*\*:stickiness as - finger, and bad (smoothly admiration) as a finger

O: [0086] which there is no feeling of slipping in \*\*:hair which a feeling of slipping is somewhat given to O:hair which a feeling of slipping is given to hair and it is very much smooth, and it is some smooth, and it is not smooth as it The shampoo of a formula shown in one or less example was manufactured by the following process, about these, it reached stickiness and as daily stability and a finger, and admiration was evaluated smoothly. A result is shown in a table 10.

[0087]

[A table 3]

(This invention article 1)

(1) Polyoxyethylene lauryl ether Sodium sulfate (EO 3) 16% water-insoluble [ (2) ] nature silicone resin fine particles (mean particle diameter of 4.5 micrometers, true specific gravity 1.3 [ about ]) (The Toshiba Silicone make, toss pearl 145) 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0088]

[A table 4]

(This invention article 2)

(1) An amide amine mold both-sexes activator 16% water-insoluble [ (2) ] nature silicone resin fine particles (The Toshiba Silicone make, toss pearl 145) 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.4% Pori [ (4) ] chlorination dimethyl diaryl ammoniumchloride / acrylic amide copolymer (the Merck Co. make, MAKOTO 550) 0.5% (5) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (6) water enough. The amount of balance [0089]

[A table 5]

(This invention article 3)

(1) Lauryl sulfuric-acid triethanolamine 16% water-insoluble [ (2) ] nature silicone resin fine particles (The Toshiba Silicone make, toss pearl 130) 0.5% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.5% cation [ (4) ]-ized cellulose 0.5% (5) Zpt (zinc pilus thione) 1.0% (6) polyvinyl alcohol 1.0% (7) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (8) water enough. The amount of balance [0090]

[A table 6]

(This invention article 4)

(1) A polyoxyethylene (4) palm-oil alkyl sulfo succinic acid Disodium 10% lauryl [ (2) ] sulfuric-acid triethanolamine 10% water-insoluble [ (3) ] nature silicone resin fine particles (The Toshiba Silicone make, toss pearl 120) 0.5% (4) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.5% stearyl-chloride [ (5) ] trimethylammonium 0.5% ethylene-glycol [ (6) ] monostearate 2.0% lauric-acid [ (7) ] diethanolamide 2.0% (8) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (9) water enough. The amount of balance [0091] After often mixing the process water-insoluble nature silicone resin fine particles and dimethylpolysiloxane of this invention article 1-4 and carrying out emulsification distribution with some surfactants, this was blended with aqueous solutions, such as the remaining surfactant, water, cation-ized polymer, the 4th class-ized ammonium salt, and lauric-acid diethanolamide, and sufficient preservatives, a coloring agent, and perfume were added. Moreover, about this invention article 3, into polyvinyl alcohol, preliminary distribution is carried out and Zpt is blended at the end. Ethylene glycol monostearate was blended at 60-70 degrees C, and was made to cool slowly as suspension about this invention article 4. Moreover, as an amide amine mold both-sexes activator, N-lauroyl-N-carboxymethyl-(2-hydroxyethyl) ethylene diamide sodium was used. [0092]

[A table 7]

(Comparison article 1)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% (2) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.4% cation[(3)]-ized cellulose 0.5% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0093]

[A table 8]

(Comparison article 2)

(1) Amide amine mold both-sexes activator 16% water-insoluble [ (2) ] nature silicone resin fine particles (the Toshiba Silicone make, toss pearl 120) 0.5% Pori [ (3) ] chlorination dimethyl diaryl ammoniumchloride/ Acrylamide copolymer (Merck & Co.Inc)

(MAKOTO 550) 0.5% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0094] After carrying out emulsification distribution of the process water-insoluble nature silicone resin fine particles or dimethylpolysiloxane of the comparison article 1 and 2 with some surfactants, it blends with the remaining surfactant and the aqueous solution of water and cation-ized polymer, and enough coloring agents and perfume are added. Moreover, the same object as this invention article was used for the amide amine mold both-sexes activator. [0095]

[A table 9]

(Comparison article 3)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% water [ (2) ] fusibility silicone resin

fine particles (The Toshiba Silicone make, TSA750) 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0096] After often mixing the process water fusibility silicone resin and dimethylpolysiloxane of the comparison article 3 and carrying out emulsification distribution with some surfactants, it blended with the remaining surfactant and the aqueous solution of water and cation-ized polymer, and enough coloring agents and perfume were added.

[A table 10]

1110											
項					7	<b>発</b>	明品	比較品			
	<b>独 日</b>			1	2	3	4	1	2	3	
経	日	安	定	性	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ
べたつき・指通り			0	0	0	0	Δ	Δ	Δ		
さ	Ġ	ð.	Ġ	感	0	0	0	0	0	Δ	Δ

[0098] The shampoo of a formula shown in two or less example was manufactured by the following process, about these, it reached stickiness and as daily stability and a finger, and admiration was evaluated smoothly. A result is shown in a table 27 and a table 28.

[0099]

[A table 11]

(This invention article 5)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% silica [ (2) ] fine particles (the NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD. make and S Quartz M-0.5 --) The particle size of 0.5 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (1,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0100] [A table 12]

(This invention article 6)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% silica [ (2) ] fine particles (the NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD. make and S Quartz M-1 --) The particle size of 1.0 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (50,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0101] [A table 13]

(This invention article 7)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% silica [ (2) ] fine particles (the Asahi Glass Co., Ltd. make and sill DEKKUSU L-31 --) The particle size of 3 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane \* 2.4% cation[ (4) ]-ized cellulose 0.4% (5) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (6) water enough. Amount [ of balance ] \*: 100cs(es) [ dimethylpolysiloxane 20% of 20 million or more cses, and dimethylpolysiloxane 80% of ] mixture [0102] [A table 14]

(This invention article 8)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% silica [ (2) ] fine particles (the Asahi Glass Co., Ltd. make and sill DEKKUSU L-51 --) The particle size of 5 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0103]

[A table 15]

(This invention article 9)

(1) An amide amine mold both-sexes activator 16% silica [(2)] fine particles (the Asahi Glass Co.,

Ltd. make and sill DEKKUSU L-31 --) The particle size of 3 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (10,000cs) 2.0% methylphenyl [ (4) ] polysiloxane (100cs) 0.5% Pori [ (5) ] chlorination dimethyl diaryl ammoniumchloride / acrylic Amide copolymer (the Merck Co. make, MAKOTO 550) 0.5% (6) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (7) water enough. The amount of balance [0104]

[A table 16]

(This invention article 10)

(1) Lauryl sulfuric-acid triethanolamine 16% silica [ (2) ] fine particles (the Nippon Steel Chemical Co., Ltd. make and S Quartz M-0.5 --) The particle size of 0.5 micrometers 0.5% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.5% cation[ (4) ]-ized cellulose 0.5% (5) Zpt (zinc pilus thione) 0.8% (6) polyvinyl alcohol 1.0% (7) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (8) water enough. The amount of balance [0105]

[A table 17]

(This invention article 11)

(1) Lauryl sulfuric-acid triethanolamine 16% silica [ (2) ] fine particles (the Asahi Glass Co., Ltd. make and sill DEKKUSU L-51 --) The particle size of 5 micrometers 0.5% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.0% fatty-acid [ (4) ] alcoholic denaturation silicone (100cs) 0.5% (5) octopirox 0.5% (6) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (7) water enough. The amount of balance [0106]

[A table 18]

(This invention article 12)

(1) A polyoxyethylene (4) palm-oil alkyl sulfo succinic acid Disodium 10% lauryl [ (2) ] sulfuric-acid triethanolamine 10% silica [ (3) ] fine particles (the Asahi Glass Co., Ltd. make and sill DEKKUSU L-51 --) The particle size of 5 micrometers 0.5% (4) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.5% stearyl-chloride [ (5) ] trimethylammonium 0.5% ethylene-glycol [ (6) ] distearate 2.0% lauric-acid [ (7) ] diethanolamide 2.0% (8) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (9) water enough. The amount of balance [0107] After often mixing the process silica fine particles and dimethylpolysiloxane of this invention article 5-12 and carrying out emulsification distribution with some surfactants, it blended with aqueous solutions, such as the remaining surfactant, water, cationized polymer, the 4th class-ized ammonium salt, and lauric-acid diethanolamide, and sufficient preservatives, a coloring agent, and perfume were added. Moreover, about this invention article 10, into polyvinyl alcohol, preliminary distribution is carried out and Zpt is blended at the end. Ethylene glycol distearate was blended at 60-70 degrees C, and was made to cool slowly as suspension about this invention article 12. Moreover, N-lauroyl-N-carboxymethyl-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine sodium was used as an amide amine mold both-sexes activator.

[0108]

[A table 19]

(Comparison article 4)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% cation[(2)]-ized cellulose 0.4% (3) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (4) water enough. The amount of balance [0109]

[A table 20]

(Comparison article 5)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% (2) dimethylpolysiloxane (1,000cs) 2.4% (3) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (4) water enough. The amount of balance [0110]

[A table 21]

(Comparison article 6)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% (2) dimethylpolysiloxane (50,000cs) 2.4% (3) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (4) water enough. The amount of

balance [0111]

[A table 22]

(Comparison article 7)

(1) Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium (EO 3) 16% cation[ (2) ]-ized cellulose 0.4% (3) dimethylpolysiloxane (50,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0112]

[A table 23]

(Comparison article 8)

(1) An amide amine mold both-sexes activator 16% (2) dimethylpolysiloxane (10,000cs) 2.0% methylphenyl [ (3) ] polysiloxane (100cs) 0.5% Pori [ (4) ] chlorination dimethyl diaryl ammoniumchloride/ acrylamide copolymer (the Merck Co. make, MAKOTO 550) 0.5% (5) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (6) water enough. The amount of balance [0113]

[A table 24]

(Comparison article 9)

(1) Lauryl sulfuric-acid triethanolamine 16% (2) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.5% cation [(3)]-ized cellulose 0.5% (4) Zpt (zinc pilus thione) 0.8% (5) polyvinyl alcohol 1.0% (6) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (7) water enough. The amount of balance [0114]

[A table 25]

(Comparison article 10)

(1) Lauryl sulfuric-acid triethanolamine 16% (2) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.0% fatty-acid [(3)] alcoholic denaturation silicone (100cs) 0.5% (4) octopirox 0.5% (5) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (6) water enough. The amount of balance [0115] [A table 26]

(Comparison article 11)

(1) A polyoxyethylene (4) palm-oil alkyl sulfo succinic acid Disodium 10% lauryl [ (2) ] sulfuric-acid triethanolamine 10% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.5% stearyl-chloride [ (4) ] trimethylammonium 0.5% ethylene-glycol [ (5) ] distearate 2.0% lauric-acid [ (6) ] diethanolamide 2.0% (7) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (8) water enough. The amount of balance [0116] After mixing well the process silicone compound of the comparison article 4-11 and carrying out emulsification distribution with some surfactants, it blended with aqueous solutions, such as the remaining surfactant, water, cation-ized polymer, the 4th class-ized ammonium salt, and lauric-acid diethanolamide, and sufficient preservatives, a coloring agent, and perfume were added. Moreover, after mixing polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium, a cation-ized cellulose, and water about the comparison article 4, preservatives, a coloring agent, and perfume were added. Furthermore, about the comparison article 8, into polyvinyl alcohol, preliminary distribution is carried out and Zpt is blended at the end. Ethylene glycol distearate was blended at 60-70 degrees C, and was made to cool slowly as suspension about the comparison article 10. Moreover, N-lauroyl-N-carboxymethyl-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine sodium was used as an amide amine mold both-sexes activator.

[0117]

[A table 27]

	項目				本	発	明	品				
				5	6	7	8	9	10	11	12	
経	日	安	定	性	0	0	0	0	0	0	0	0
べた	; n	き・	指退	直り	0	0	0	0	0	0	0	0
8	b	さ	b	感	0	0	0	0	0	0	0	0

[0118]

[A table 28]

項目			比	ŧ	交	品		
Я	4	5	6	7	8	9	10	11
経日安定性	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
べたつき・指通り	Δ	0	◁	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
さらさら感	Δ	Δ	0	0	0	Δ	Δ	0

[0119] The shampoo of a formula shown in three or less example was manufactured by the following process, about these, it reached as the product made from daily stability, stickiness, and a finger, and admiration was evaluated smoothly. A result is shown in a table 32.

[0120]

[A table 29]

(This invention article 13)

(1) The polyoxyethylene lauryl ether A sodium sulfate (EO 3) 16% water-insoluble [ (2) ] nature resin fine particles (the Toray Industries, Inc. make and nylon powder --) particle size of 7 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (1000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0121]

[A table 30]

(This invention article 14)

(1) The polyoxyethylene lauryl ether A sodium sulfate (EO 3) 16% water-insoluble [ (2) ] nature resin fine particles (the Matsumoto Yushi-Seiyaku make --) a microsphere M-100 and particle size of 6 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (100,000cs) 2.4% (4) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (5) water enough. The amount of balance [0122] [A table 31]

(This invention article 15)

(1) An amide amine mold both-sexes activator 16% water-insoluble [ (2) ] nature resin fine particles (the Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make --) DYNOSPHERES SS-021-P, particle size of 2 micrometers 0.6% (3) dimethylpolysiloxane (10,000cs) 2.0% methylphenyl [ (4) ] polysiloxane (100cs) 0.5% Pori [ (5) ] chlorination dimethyl diaryl ammoniumchloride /acrylamide copolymer (the product made from Merck&Co.Inc, MAKOTO 550) 0.5% (6) preservatives, a coloring agent, perfume It is amount (7) water enough. The amount of balance [0123] After mixing well the process water-insoluble nature resin fine particles and the silicone compound of this invention article 13-15 and carrying out emulsification distribution with some surfactants, it blends with aqueous solutions, such as the remaining surfactant, water, cation-ized polymer, the 4th class-ized ammonium salt, and lauric-acid diethanolamide, and sufficient preservatives, a coloring agent, and perfume are added. A

comparison article is 4, 7, and 8 [0124].

[A table 32]

項目	本	発明	品
79 1	13	14	·15
経日安定性	0	0	0
べたつき・指通り	0	0	0
さらさら感	0	0	0

# [0125]

[Effect of the Invention] Though silicone is included, moreover, the cleaning agent constituent of this invention does not have stickiness, and is excellent in the conditioning effect with stability for a long period of time.

[Translation done.]